

Request Form for Translation

U. S. Serial No. : 09/882,596
Requester's Name: Peter Szekely
Phone No. : 308-2460
Fax No. : _____
Office Location: CP3 4013
Art Unit/Org. : 1714
Group Director: Stone
Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: 4/13/03
Date Needed By: 4/15/03
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. ☒ Patent Document No. 7-17939
Language Japanese
Country Code JP
Publication Date 1/20/95
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. _____ Article Author _____
Language _____
Country _____

3. _____ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: _____ (STIC Only)
☒ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)
☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: _____
Date assigned: _____
Date filled: _____
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 3-14-03
PTO estimated words: 6069
Number of pages: 47
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: SM
Assigned: _____ Priority: S
Returned: _____ Sent: 3-18-03
Returned: 4-24-03

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

Equivalent

PTO 2003-2370

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

_____ (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

N (Yes/No)

Szekely, Peter

From: Releford, Carol
Sent: Monday, March 31, 2003 7:17 AM
To: Szekely, Peter
Subject: 07-017939.jaa



07-017939.jaa.doc

ood Morning Peter,

Here's a Machine copy of the Translation that you requested. For S/N 09/882,596. Your copy of the Patent will be sent to the EIC Library.

Translations Branch is very interested in your feedback on any of the Machine Translations you have received. Please forward your comments to STIC-Translations Box, including specific patent number where possible.

Thanks,

07-017939.jaa

CARBODIIMIDE AND/OR OLIGOMER POLY CARBODIIMIDE
from 1, 3 -BIS(1 -METHYL- 1 - ISOCYANATE ETHYL)
BENZENE AND ITS PRODUCTION METHOD AND ITS USAGE
METHOD AS HYDROLYSIS STABILIZER

[1,3 -ビス(1 - メチル - 1 - イソシアナートエチル) ベンゼンからのカルボ
ジイミド及び / 又はオリゴマーポリカルボジイミドとその製法、加水分解安定剤
としてのその使用方法]

Zeikmunto, Paue; Freed Helm, Lerich; Manfred, Genez; Bernd,
Bulfuman; Helmut, Teshu; Roland, Mingez; Yahim, Shtroi

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 17939

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (heisei 7th year) January 20

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (heisei 7th year) January 20

(54) [Title of Invention]

CARBODIIMIDE AND/OR OLIGOMER POLY CARBODIIMIDE from 1, 3 -

BIS(1 -METHYL- 1 - ISOCYANATE ETHYL) BENZENE AND ITS
PRODUCTION METHOD AND ITS USAGE METHOD AS HYDROLYSIS STABILIZER

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C07C267/00 9160-4H

273/18

275/24

275/26

C08G 18/02 NDL

//C07B 61/00 300

[Number of Claims]

5

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

8

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6 - 117887

(22) [Application Date]

1994 (Heisei 6th year) May 31

(31) [Priority Application Number]

P4 31 8979.2

(32) [Priority Date]

1993 June 8

(33) [Priority Country]

Germany (DE)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

590001212

[Name]

B.A.S.F. AKTIENGESELLSCHAFT

[Address]

Federal Republic of Germany Ludwigshafen Carl-Bosch-Strasse 38

(72) [Inventor]

[Name]

Zeikmunto, Pau;e

[Address]

Germany, 67069, root V hiss haufen, Yarn strasse, 33

(72) [Inventor]

[Name]

Freed Helm, Lerich

[Address]

Germany, 49448, Lemfelde, Shtorzing, strasse, 10

(72) [Inventor]

[Name]

Manfred, Genez

[Address]

Germany, 49401, Dame, Idechigenline, 2

(72) [Inventor]

[Name]

Bernd, Bulfuman

[Address]

Germany, 67069, Rootvihehafen, Gizeltohell strasse, 79

(72) [Inventor]

[Name]

Helmut, Teshu

[Address]

Germany, 67127, Lederusheigm-glonw, Im, Shtrit Weg, 9

(72) [Inventor]

[Name]

Roland, Mingez

[Address]

Germany, 67269, Gruenstadt, Auf, Dia, Zezu, 23

(72) [Inventor]

[Name]

Yahim, Shtroi

[Address]

Germany, 85221, Dahau, Udordainga, strasse, 8

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Tashiro Jouji

(57) [Abstract]

(There is an amendment.)

[Objective]

It is to offer carbodiimide which are used as the stabilizer against hydrolysis depolymerization of poly condensate, and ester group-containing poly adduct such as polyurethane

[Structure]

novel carbodiimide or oligomer poly carbodiimide of General
Formula I from 1,3 -bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl)
benzene

(R is identical or different group which is chosen from the
group which is constituted from -NCO- , $\text{-NHC ONHR}^1\text{-}$, $\text{-NHC ONR}^1\text{R}^2\text{-}$
and $\text{-NHC OOR}^3\text{-}$, R^1 and R^2 can be identical or different, they are
alkyl, cycloalkyl or aralkyl ; R^3 is the same as R^1 or is
alkoxy polyoxyalkylene , as for n it is an integer between 0 -
10)

[Claim(s)]

[Claim 1]

Formula (I)

Is expressed as above. However, it is carbodiimide or its oligomer poly carbodiimide wherein R is an identical or a different group which is chosen from -NCO- , $\text{-NHC ONHR}^1 \text{-}$, $\text{-NHC ONR}^1 \text{R}^2 \text{-}$ and -NHC OOR^3 ; R^1 and R^2 can be identical or different and are alkyl, cycloalkyl or aralkyl ; R^3 is the same as R^1 or is alkoxy polyoxyalkylene ; n is a integer 0 - 10

[Claim 2]

a) 1, 3- bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl) benzene is condensed by excluding carbon dioxide, furthermore, if necessary, all or part of the isocyanate group of the end of carbodiimide or oligomer poly carbodiimide which is acquired is reacted with at least a kind of aliphatic, alicyclic or aryl aliphatic amine, alcohol and/or alkoxy polyoxyalkylene alcohol.

b) up to 50% of isocyanate group of 1, 3- bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl) benzene is reacted with at least one kind of aliphatic, alicyclic or aryl aliphatic amine, alcohol and/or alkoxy polyoxyalkylene alcohol, furthermore, it condenses free isocyanate group after removing carbon dioxide, thus

obtaining carbodiimide or oligomer poly carbodiimide which is expressed by the Formula (I)

[Claim 3]

a) 1, 3- bis (1 -methyl isocyanate ethyl) benzene is condensed by removing carbon dioxide under the existence of catalyst, then, all or part of separated end isocyanate group is reacted with at least one kind of aliphatic, alicyclic or aryl aliphatic amine, alcohol and/or alkoxy polyoxyalkylene alcohol and the catalyst is removed or deactivated

b) up to 50% of the isocyanate group of 1, 3- bis (1 -methyl - 1- isocyanate ethyl) benzene is reacted with at least one kind of aliphatic, alicyclic or aryl aliphatic amine, alcohol and/or alkoxy polyoxyalkylene alcohol, furthermore, all or part of free isocyanate group is condensed by removing carbon dioxide under existence of catalyst, and removal or deactivation of catalyst is done. Above is the manufacturing method of carbodiimide or oligomer poly carbodiimide with the above characteristics expressed by the formula (I)

[Claim 4]

carbodiimide or oligomer poly carbodiimide which is displayed with Formula (I) is the method used as the stabilizer for hydrolysis depolymerization of poly adduct or poly condensate which contains bonding ester group.

[Claim 5]

carbodiimide or oligomer poly carbodiimide which is displayed with Formula (I) is used as the method for stabilizer for hydrolysis depolymerization of polyurethane

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention relates to novel carbodiimide or oligomer poly carbodiimide which has end isocyanate, urea and/or urethane group of Formula (I).

[0002]

[Chemical Formula 2]

In this formula, R can be identical or different, and is the group which is chosen from the group which consists of -NCO-, -NHC ONHR¹ -, -NHC ONR¹ R² - and -NHC OOR³ -, n is an integer of 0 to 10.

this invention also relates to the production method of its substance and the method of usage as stabilizer for hydrolysis depolymerization of poly condensate and poly adduct which include the ester group, preferably polyurethane.

[0003]

[Prior Art]

organic carbodiimide class are known.

Its chemistry is described in for example, Chemical reviews Vol.53 (1953) 145 - 166 page and Angewandte Chemie (0044 - 8249, ANCEAD) 74 (1962) page 801 - 806.

[0004]

mono carbodiimide and oligomer poly carbodiimide are produced by processing, for example, polyisocyanate and mono isocyanates of steric hindrance or with catalyst of base and by excluding carbon dioxide.

as preferred base catalyst, according to English patent application release 1083410, heterocyclic compound which includes bonding phosphate, according to German Patent application public notice 1130594 (English patent application release 851936) phospholine class, phospholysine class and its oxide, sulfide are illustrated

[0005]

Furthermore poly carbodiimide which include end urethane group, are stated in for example, U.S. Patent 2941983 number, German

Patent application public notice 2248751 and in (U.S. Patent 4076945 number).

[0006]

This compound can be produced by as follows: for instance, diisocyanate class which contains isocyanate group of steric hindrance is converted into carbodiimide and after that, NCO group of its end is converted into urethane partially or completely making use of alcohols.

When using aromatic diisocyanate which possess isocyanate group of different reactivity, at first, all or part of isocyanate group where reactivity is relatively high is converted into suitable urethane group by the alcohol, furthermore, remaining isocyanate group can be converted to carbodiimide by removing carbon dioxide, .

According to German Unexamined Patent Publication 31 93523 number, 2,4 '-diisocyanate diphenylmethane or 3, 3 ', 5 ,5'-tetra-C₁ -C₄-alkyl-4,4'-diisocyanate diphenylmethane or these unsubstituted one or diisocyanate diphenylmethane of alkyl substitution and furthermore bifunctional or polyfunctional

aromatic isocyanate are mixed, then, this mixture is oligo condensed, thus making oligomer poly carbodiimide of average degree of condensation 2~30

all or part of remaining freed isocyanate group of oligomer poly carbodiimide which is acquired according to the desire may be reacted with aliphatic, aryl aliphatic or alicyclic. alcohol or amine.

[0007]

It is desirable for carbodiimide to be used as stabilizer for hydrolysis cleavage of plastic of polyester base

[0008]

According to German Unexamined Patent Publication 1494009 number (U.S. Patent 31 93523 number) , as the preferred compound for this purpose, there is a in particular 2- and 2 '-substituted aromatic class and/or alicyclic mono carbodiimide,-for example, 2,2',6,6'-tetraisopropyl biphenyl carbodiimide.

[0009]

According to German Patent application public notice 285747 (U.S. Patent 31 93523 number), as heat and moisture stabilizer of the ester group-containing plastic contains, poly carbodiimide which contains molecular weight 50 0 or greater, 3 or more of poly carbodiimide groups is stated.

The effective stability of ester group-containing plastic for moist heat, water, water vapor can be attained by adding these (poly) carbodiimide as stabilizer

But there is also deficiency in these substance.

[0010]

As for deficiency of tetraalkyl substituted mono carbodiimide which is preferred in industry for example such as 2,2', 6,6'-tetraisopropyl biphenyl carbodiimide, because of low-molecular-weight, vapor pressure is relatively high, for instance, poly adduct compound such as thermoplastic polyurethane (TPUs) or poly condensation compound such as sodium poly terephthalate have tendency to flake while moving.

According to European Unexamined Patent Publication 0460481 number (Canadian Patent 2043820 number), this deficiency can be overcome by using substitution mono carbodiimide or oligomer, substitution poly carbodiimide which contain end isocyanate wherein this end isocyanate eliminates nontoxic, volatile substance which occurs from carbodiimide which is used for instance under temperature rise of the normal processing condition and is produced from substitution diisocyanate..

poly carbodiimide of this type has relatively high melting point , and it cannot melt, and by using complicated equipment in the polyurethane and or its starting substance, and spending considerable time, then, it can be introduced.

The distribution of poly carbodiimide in ester group-containing plastic is accordingly often very non-uniform, hence, the activity of stabilizer does not go as expected.

[0011]

for example, as described in German Unexamined Patent Publication 2248715 number or U.S. Patent 2941983 number, the

conversion of a portion of end isocyanate group into urethane group enables the low melting point poly carbodiimide derivative which is the objective.

[0012]

[Problems to be Solved by the Invention]

The objective of this invention overcomes completely or at least above-mentioned deficiency completely, it is to offer hydrolysis resistant medicine which dissolves uniformly in ester group-containing plastic, preferably urethane, in particular TPU which does not need additive homogenization process.

[0013]

[Means to Solve the Problems]

To our surprise, the topic of this invention which is to manufacture carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide which contains end isocyanate, urea and/or urethane group can

be achieved by using 1,3 -bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl) benzene, it was found out.

Hence, this invention offers carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide of Formula (I).

[0014]

[Chemical Formula 3]

Here R may be identical or different, and are selected from the group which is constituted from -NCO- , -NHC ONHR^1 -, -NHC ONR^1 R^2 - and -NHC OOR^3 , However, R^1 and R^2 can be identical or different, is alkyl, cycloalkyl or aralkyl; R^3 is the same as R^1 or is alkoxy polyoxyalkylene , as for n it is an integer from 0 to 10.

[0015]

This invention has proposed the production method process of novel carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide of Formula (II) which is defined with claim 6, 7, and the Formula (I), and also the usage (claim 9) as hydrolysis resistance collapse stabilizer for bonding ester group-containing poly adduct or for the poly condensate of carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide of Formula (I) and (II).

Novel carbodiimide and oligomer poly carbodiimide which contains urethane group which bond to isocyanate of steric hindrance, urea and/or methylene group show hydrolysis resistance which is a match to aromatic carbodiimide and aromatic poly carbodiimide which are used in this industry, furthermore, photostability increases, it can provide extra homogenization processing and can be measured economically and easily, and while abiding by the safety rules in the industry, it can be introduced vis-a-vis ester group-containing poly condensate and poly adduct.

[0016]

Furthermore, as its advantages, the quantity of active carbodiimide group which is based on molecular weight of (poly

) carbodiimide is high, vapor pressure is low, movement and the blooming behavior hardly exists.

(poly) carbodiimide has considerable harmony vis-a-vis the ester group-containing poly adduct and poly condensate, in particular polyester, urethane rubber; because melting point is low, it melts and mixes with these substance uniformly and easily.

[0017]

Novel carbodiimide and oligomer poly carbodiimide react with aliphatic acid and/or carboxyl group-containing compound, it produces aryl aliphatic isocyanate where reactivity is lower by comparison with aromatic isocyanate.

aryl aliphatic isocyanate which is formed does not impact on characteristic exponent of poly addition reaction in urethane formation in actuality.

Therefore, as for molecular weight, namely, mechanical property of polyurethane which is formed is fixed, and

reproducibility is high.

Furthermore as advantages, because any collapsed things which are produced from isocyanates do not have bonded amine of aromatic, it is possible to regard that there is relatively very little problem from the viewpoint of toxic substance environmental problem.

[0018]

oligomer poly carbodiimide, by adding to carbodiimide of monomer, has the average degree of condensation (number average) 2 - 10, however, 2 - 5 is more desirable, or its mixture or the mixture of mono carbodiimide and oligomer poly carbodiimide can be used.

Because generally these substance can be introduced easily for stability vis-a-vis ester group-containing poly adduct or poly condensate.

[0019]

poly carbodiimide of high degree of condensation is generally

solid compound of high melting point, and the compatibility with plastic lattice is not good, and does not mix uniformly with poly adduct or poly condensate easily.

[0020]

novel carbodiimide and oligomer poly carbodiimide of Formula (II) has reactive isocyanate group and accordingly, it can reacts with NCO-reactive hydrogen atom containing compound, by this method, it can be chemically bonded with poly adduct or poly condensate.

[0021]

[Chemical Formula 4]

In order to improve storage lifetime of (poly) carbodiimide, all or part of end isocyanate group can chain-capped by using for instance, C-H- or N- H reactive compound, namely the ethyl

malonate, acetylacetone, ethyl acetoacetic acid, phthalimide, caprolactam or benzenesulfonic acid imide or can be reacted with , aliphatic, alicyclic or aryl aliphatic amines, alcohols, or polyoxyalkylene alcohols and can be saturated completely or partially.

It can correct physical property, for example, solubility, compatibility for the targeted properties..

[0022]

As Above-mentioned, isocyanate group of (poly) carbodiimide can be saturated making use of amines, alcohols and polyoxyalkylene alcohols.

As preferred amine, there are for example, primary class or preferably secondary class amine, preferably carbon atom 1- 12, more preferably 2- 8.

As examples to be listed, there are methylamine, ethylamine,

propyl amine, butylamine, pentyl amine, hexyl amine, 2-ethylhexyl amine, octylamine, decyl amine, diethylamine, dipropyl amine, dibutylamine, methyl butylamine, ethylbutylamine, ethylhexyl amine, cyclohexylamine and a benzylamine.

But isocyanate group can be saturated preferably using carbon atom 1~18, ideally primary or secondary class alcohol of the carbon atom 2~8, and in particular alkoxy group with carbon atom 1~10, preferably molecular weight 76~2000 of 1 ~4, preferably 400~1000 (number average) alkoxy-polyoxyalkylene alcohol

As examples of first and second class alcohol can be listed as follows: methanol, ethanol, n- propanol, isopropanol, n-butanol, secondary butanol, n- pentanol, industry grade pentanol mixture, n- hexanol, industry grade of hexanol

mixture, 2- ethylhexanol, octanol, 2- ethyl octanol, decanol, dodecanol, cyclohexanol, and benzyl alcohol as the examples of alkoxy polyoxyalkylene which has proven success are polyoxy butylene alcohol, polyoxypropylene alcohol, polyoxypropylene-polyoxyethylene alcohol and preferably polyoxyethylene alcohol; as end alkoxy group, for instance, bonding methoxy, ethoxy, n or isopropoxy or n-butoxy group can be contained.

Due to the property of polyoxyalkylene group which is used, (poly) carbodiimide changes from hydrophilicity, water solubility to hydrophobicity, lipid-soluble.

[0023]

novel carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide can be produced as follows: 1,3-bis(1 -methyl -1- isocyanate ethyl) benzene can be condensed by removing carbon dioxide under the existence of suitable catalyst with, for example, rising

temperature of 50~200 deg C, preferably 150~185 deg C

The process which is suitable for this objective is described in , for example, English patent application release 1083410, German Patent application public notice 1130594 (English patent application release 851936) and in German Unexamined Patent Publication 1156401 number (U.S. Patent 3502722 number).

The catalyst which is proved to be extremely suitable is phosphorus compound, preferably phosphelene, phosphine oxide, phospho lysine and phospho lysine oxide.

Formation of poly carbodiimideend is terminated from reaction mixture as desired-NCO- group containing amount which usually corresponds to up to 10 of degree of normal condensation n.

After ending this, catalyst can be removed by distilling under decreasing pressure or by adding inactivation medicine namely phosphorus trichloride acid.

Furthermore poly carbodiimide production can be executed under the existence or non-existence of inert solvent under the

reactive condition.

[0024]

Under reaction condition, for instance, the suitable selection of reaction temperature, catalyst type and the amount used, reaction time, can be accepted depending on the degree of condensation using the normal way for the specialist.

[0025]

The condition of reaction can be judged most simply using NCO content as index.

Other parameters, for instance, increase of viscosity and intensification of color or CO₂ occurrence can be used to monitor the reaction.

[0026]

When condensation completes, end isocyanate group of oligomer poly carbodiimide and/or free carbodiimide can cap the chain as

mentioned above by C-H or N- H reactivity hydrogen compound, or can be completely or partially saturated by aliphatic, alicyclic and/or aryl aliphatic amine, alcohol and/or alkoxy polyoxyalkylene alcohol .

[0027]

In the desirable embodied form, in order that, aliphatic, alicyclic or aryl aliphatic amine, alcohol and/or alkoxy polyoxyalkylene alcohol may completely saturate isocyanate group, it is desirable to add a small amount of reactive -OH-, -NH and/or -NH₂ group to NCO group against excessively contained (poly) carbodiimide reaction mixture.

After that, the reaction is done until it completes, unreacted quantity is removed then by distillation under decreased pressure.

[0028]

In other ideal embodied form, regarding novel (poly)

carbodiimide which partially or completely saturates isocyanate group, isocyanate group of 1,3 -bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl) -benzene is first up to 50 weight%, preferably up to 2 3 wt%, reacted with at least one aliphatic, alicyclic or aryl aliphatic amine, alcohol and/or alkoxy polyoxyalkylene alcohol, and after that, all or part of free isocyanate group is condensed under the existence of catalyst by removing carbon dioxide, thus obtaining carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide.

[0029]

Novel mono carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide is highly suitable as acceptor of carboxylation compound And accordingly, it is desirable to be used as stabilizer for hydrolysis depolymerization of poly adduct such as bonded ester group-containing poly condensate which are polyesters, polyetherester, the polyester amides, and polycaprolactone and polyurethanes, polyurea and polyurethane poly carbon elastomer.

Regarding in particular mono carbodiimide with satisfactory solubility among the ingredient which is formed for polyurethane manufacture, due to the good compatibility of polyurethane which is also formed and in particular oligomer poly carbodiimide, and due to the reactivity of -NCO-containing reactive (poly) carbodiimide and reactive hydrogen atom containing compound, novel (poly)carbodiimide is favorable as the stabilizer for hydrolysis depolymerization, in particular, of polyurethane, preferably dense or porous polyurethane elastomer, especially TPU

[0030]

ester group-containing poly condensate of stabilization target or novel mono carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide concentration in poly adduct has 0.05- 10 weight%, preferably 0.1~5 weight% generally.

As for concentration, there are also times when it becomes higher with the individual case depending upon susceptibility for hydrolysis of plastic.

[0031]

you can use the various methods vis-à-vis ester group-containing poly adduct , or poly condensate to be stabilized, in order to introduce mono carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide which is used according to this invention,.

[0032]

For instance, novel (poly) carbodiimide can be mixed with one of ingredient for producing poly adduct.

Namely, it can be mixed with polyisocyanate and/or polyhydric compound for polyurethane manufacture and, in addition, can be added by weighing in the reaction mixture for polyurethane manufacture.

Regarding other method, novel (poly) carbodiimide can be supplied into molten substance of poly adduct or poly condensate which reacted completely.

it is possible to cover the particles of poly adduct or poly condensate with novel (poly) carbodiimide, and supply these

particles as plastic compound to the melt extrusion molding method which follows that.

In a certain ideal embodiment, TPU of casting polyurethane elastomer and polyester polyol base is reacted with novel (poly) carbodiimide in order first to decrease acid content, next, furthermore, under the further addition or non-addition of additional (poly) carbodiimide, and under the presence or absence of other auxiliary drug and additive, it is produced by reacting with polyisocyanate.

[0033]

Due to the effectiveness as the stabilizer for hydrolysis depolymerization of ester group-containing poly adduct or poly condensate, it can be used for production of polyester containing plastic, especially polyurethane rubber, but in addition to this, mono carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide is suitable for concluding esterification reaction at the time of polyester production, when for example desired poly degree of condensation is achieved.

[0034]

[Embodied example(s)]

this invention is explained in detail by below Embodied example .

[0035]

Embodied example 1

1,3 -bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl) benzene (NCO content 34.4 weight%) of 750 parts by weight (3.1 mole) is heated to 180 deg C without solvent under the presence of 1 -methyl -2- phosphline of 1.5 parts by weight, was condensed at this temperature while suitably generating carbon dioxide

Requiring the reaction time of approximately 22 hours when NCO content amount of reactive mixture attained 5.2 % weight parts, additive catalyst and unreacted 1, 3- bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl) benzene was distilled at 190 deg C, 0.2m bar and removed.

[0036]

mixture 549 parts by weight of mono carbodiimide and oligomer poly carbodiimide was obtained wherein . NCO content is 4.5 weight%, $-N=C=N$ group content is 141 mg/g, melting point 30 deg C or less; iodine color index 4.0 (With DIN6162 method measurement)

[0037]

The structure of mixture of isocyanate group-containing mono carbodiimide and oligomer poly carbodiimide was analyzed by 1H -NMR and IR spectrum .

[0038]

Embodied example 2

1,3 -bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl) benzene (NCO content 34.4 weight%) of 750 parts by weight (3.1 mole) is heated to 180 deg C without using solvent under the presence of 1 -methyl -2-phosphine 2-oxide of 1.5 parts by weight, was condensed at this temperature while suitably generating carbon dioxide

Requiring reaction time approximately 23 hours, when NCO content of the reaction mixture reaches 5 weight parts %, while average molecular weight (number average) 520g/mole methoxy polyoxyethylene alcohol 495 parts by weight was churned, it was added.

Converting the end NCO group into urethane group, reaction temperature was kept at 180 deg C.

1 -methyl -2- phospholine 1 -oxide which was added as catalyst and unreacted 1, 3- bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl) benzene was removed by distilling at 190 deg C, 0.5mbar

[0039]

mixture 1049 parts by weight of mono carbodiimide and oligomer poly carbodiimide was obtained wherein it has the end methoxy polyoxyethylene-urethane group, and does not have NCO group of $-N=C=N$ group 76 mg/g, viscosity 15.620 mPa.s (25 deg C, Ubbelohde methods), iodine color index 3.8 (With liquid ratio 1:5, using monochloro benzene, measured after diluting).

The mixture was barely water solubility.

[0040]

The structure of mixture of urethane group containing mono carbodiimide, oligomer poly carbodiimide was analyzed by ^1H -nmr and IR spectrum

[0041]

Embodied example 3

It was done the same way as Embodied example 2 statement, but 1,3 -bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl)-benzene is condensed into NCO content 9. 3 wt%.

[0042]

The mixture of NCO group containing mono carbodiimide, oligomer poly carbodiimide was reacted with methoxy polyoxyethylene alcohol 957 parts by weight with average molecular weight (number average) 520 using the same method as described in embodied example 2, and formed urethane and was distilled.

mixture 157 6 parts by weight of mono carbodiimide and oligomer poly carbodiimide was obtained wherein $-N=C=N$ group 50 mg/g, viscosity 1950 mPa*s (25 deg C, Ubbelohde method measurements), iodine exponent (With liquid ratio 1:5 using monochloro benzene, was measured after diluting) contain 2.4 end methoxy polyoxyethylene-urethane group, but does not contain NCO group.

The mixture at 23 deg C was easily soluble in water.

[0043]

The structure of mixture of urethane group content mono carbodiimide, oligomer poly carbodiimide was analyzed by $^1\text{H-NMR}$ and the IR spectrum .

[0044]

Embodied example 4

It was done the same way as Embodied example 2 statement, but 1,3 -bis (1 -methyl -1- isocyanate ethyl)-benzene was condensed into NCO content 7.9 weight%.

[0045]

NCO group containing mono carbodiimide and oligomer poly carbodiimide was formed into urethane by 2 -methyl -1- hexanol 18 3 parts by weight, using the same method described in Embodied example 2 in order to react with a small amount of NCO group,

mono carbodiimide and oligomer poly carbodiimide 84 3 parts by weight which was acquired has the end 2- ethylhexyl urethane group, and still has NCO content 1.8%, with characteristics of -N=C=N group 94 mg/g, melting point 30 deg C below, iodine color index 1.5 (with liquid ratio 1:5 using monochloro benzene, it was measured after diluting).

[0046]

The structure of urethane group containing mono carbodiimide, oligomer poly carbodiimide was analyzed by ^1H -NMR and the IR spectrum .

[0047]

thermoplastic polyurethane which is stabilized was produced from the mixture of novel mono carbodiimide, oligomer poly carbodiimide

[0048]

thermoplastic polyurethane particles were produced by reacting 440g (1.7 mole) of 1, 4 -butanediol 1,6-hexanediol poly adipate of 4, 4 '-biphenyl urethane diisocyanate 1000g (0.5 mole) and 113 g (1.26 mole) of 1, 4 -butanediol and was manufactured.

[0049]

Furthermore as hydrolysis stabilizer, carbodiimide and/or

oligomer poly carbodiimide was used in order to produce test sample by injection molding

[0050]

Immediately after producing and after storing in water for 21 days at 80 deg C, tensile strength (DIN53504 method) and breaking elongation degree (DIN53504 method) were measured concerning test preparation.

The kind, amount used, instrument device strength of carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide were organized in the chart.

[0051]

[Table 1]

- * carbodiimide and/or oligomer poly carbodiimide that were manufactured
- ** weight parts % for TPU

Comparison examples	*		Tensile strength		Breaking elongation degree	
I	Type	Amount(**)	0	After 21 days	0	After 21 days
II	2,6-diisopropylphenyl isocyanate		[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]
III	Triisopropylphenyl isocyanate					
Embodied examples						
	Embodied examples 1					
	Same 2					
	Same 3					
	Same 4					
	Same 5					

Amount (**)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-17939

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 267/00		9160-4H		
273/18				
275/24				
275/26				
C 0 8 G 18/02	N D L			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

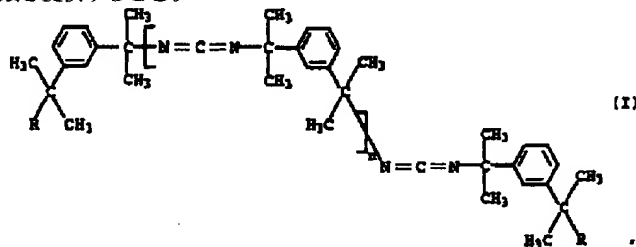
(21) 出願番号	特願平6-117887	(71) 出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクテングゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー フェン カールーボッシューストラーセ 38
(22) 出願日	平成6年(1994)5月31日	(72) 発明者	ズィークムント、ポール ドイツ、67069、ルートヴィヒスハーフェ ン、ヤーンシュトラーセ、33
(31) 優先権主張番号	P 4 3 1 8 9 7 9 . 2	(72) 発明者	フリードヘルム、レーリッヒ ドイツ、49448、レムフェルデ、シュトル ツィングシュトラーセ、10
(32) 優先日	1993年6月8日	(74) 代理人	弁理士 田代 蒸治
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 3-ビス (1-メチル-1-イソシアナートエチル) ベンゼンからのカルボジイミド及び
／又はオリゴマーポリカルボジイミドとその製法、加水分解安定剤としてのその使用方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 1, 3-ビス (1-メチル-1-イソシアナートエチル) ベンゼンからの一般式 I の新規カルボジイミド又はオリゴマーポリカルボジイミド。

【目的】 ポリウレタン等エステル基含有ポリ付加物、
ポリ縮合物の加水分解性解重合に対する安定剤として使
用されるカルボジイミド類を提供すること。



(Rは-NCO-, -NHCONHR¹ -, -NHCO
NR¹ R² -及び-NHCOOR³ -より構成される群
より選ばれる同一又は異なる基であり、R¹ とR² は同
一でも異なってもよく、アルキル、シクロアルキル又は

アラルキルであり、R³ はR¹ と同一又はアルコキシボ
リオキシアルキレンであり、nは0~10の整数であ
る。)

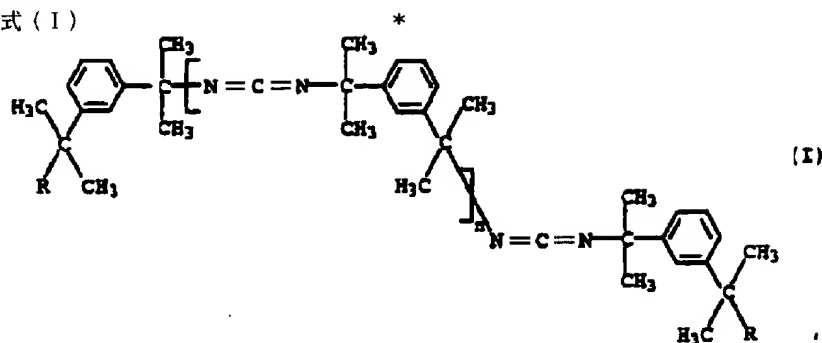
1

2

【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】 式(I)



で表わされ、但しRは $-\text{NCO}-$ 、 $-\text{NHCONHR}^1$ 、 $-\text{NHCONR}^1$ 、 R^2 及び $-\text{NHCOOR}^3$ により構成される群より選ばれる同一又は異なる基であり、 R^1 と R^2 は同一でも異なってもよく、アルキル、シクロアルキル又はアラルキルであり、 R^3 は R^1 と同一又はアルコキシポリオキシアルキレンであり、 n は0~10の整数である、カルボジイミド又はそのオリゴマーポリカルボジイミド。

【請求項2】 a) 1, 3-ビス(1-メチル-1-イソシアネートエチル)ベンゼンを二酸化炭素を除いて縮合させ、更に必要により、得られるカルボジイミド又はオリゴマーポリカルボジイミドの末端のイソシアネート基の全部又は一部を少なくとも1種類の脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族アミン、アルコール及び/又はアルコキシポリオキシアルキレンアルコールと反応させるか、又は

b) 1, 3-ビス(1-メチル-1-イソシアネートエチル)ベンゼンのイソシアネート基の50%までを少なくとも1種類の脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族アミン、アルコール及び/又はアルコキシポリオキシアルキレンアルコールと反応させ、更に遊離のイソシアネート基を二酸化炭素を除去して縮合させるか、により得られる式(I)で表わされるカルボジイミド又はオリゴマーポリカルボジイミド。

【請求項3】 a) 1, 3-ビス(1-メチルイソシアネートエチル)ベンゼンを触媒の存在下二酸化炭素を除去して縮合させ、更に必要により得られる(ポリ)カルボジイミドの遊離末端イソシアネート基の全部又は一部※

※を少なくとも1種類の脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族アミン、アルコール及び/又はアルコキシポリオキシアルキレンアルコールと反応させ、触媒を除去又は脱活性化させるか、又は

b) 1, 3-ビス(1-メチル-1-イソシアネートエチル)ベンゼンのイソシアネート基の50%までを少なくとも1種類の脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族アミン、アルコール及び/又はアルコキシポリオキシアルキレンアルコールと反応させ、更に触媒の存在下で遊離のイソシアネート基の全部又は一部を二酸化炭素を除去して縮合させ、触媒を除去又は脱活性化させる、ことを特徴とする式(I)で表わされるカルボジイミド又はオリゴマーポリカルボジイミドの製造方法。

【請求項4】 式(I)で表わされるカルボジイミド又はオリゴマーポリカルボジイミドを、結合性エステル基を含有するポリ付加物又はポリ縮合物の加水分解性解重合に対する安定剤として使用する方法。

【請求項5】 式(I)で表わされるカルボジイミド又はオリゴマーポリカルボジイミドを、ポリウレタンの加水分解性解重合に対する安定剤として使用する方法。

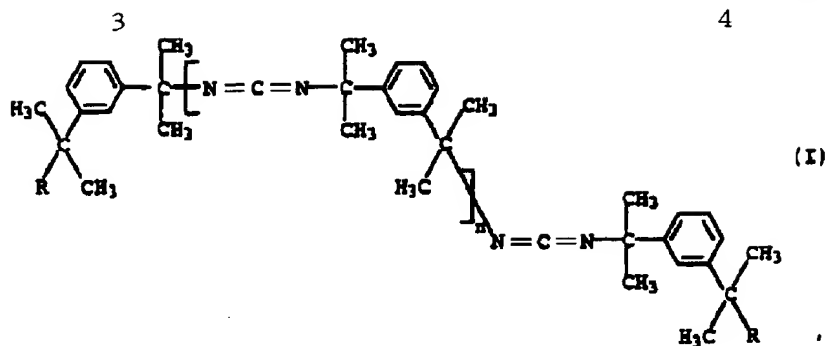
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は式(I)の末端イソシアネート、尿素及び/又はウレタン基を有する新規カルボジイミド又はオリゴマーポリカルボジイミドに関する。

【0002】

【化2】



本式でRは同一でも異なってもよく、 $-\text{NCO}-$ 、 $-\text{NHCONHR}^1-$ 、 $-\text{NHCONR}^1\text{R}^2-$ 及び $-\text{NHCOOR}^3-$ からなる群から選ばれる基であり、nは0から10までの整数である。本発明はその物質の製法及びエステル基好ましくはポリウレタンを含むポリ付加物及びポリ縮合物の加水分解性解重合に対する安定剤としての使用方法にも関する。

【0003】

【従来の技術】有機カルボジイミド類は知られている。その化学は例えばChemical Reviews Vol. 53 (1953) 145~166頁やAngewandte Chemie 74 (1962) 801~806頁に記載されている。

【0004】モノカルボジイミド類とオリゴマーポリカルボジイミド類は例えば立体障害のモノイソシアネート類又はポリイソシアネート類をベースの触媒とともに処理して二酸化炭素を除いて製造される。好適なベース触媒としては英国特許出願公開1083410号では結合性燐酸塩を含むヘテロ環化合物が、ドイツ特許出願公告1130594号(英国特許出願公開851936号)ではフォスホレン類フォスホリジン類及びその酸化物、硫化物が例示されている。

【0005】更に末端ウレタン基を含むポリカルボジイミド類は例えば米国特許2941983号、ドイツ特許出願公告2248751号(米国特許4076945号)に記載されている。

【0006】この化合物は例えば立体障害のイソシアネート基を含有するジイソシアネート類をカルボジイミド化しその後末端のNCO基をアルコール類を用いて部分的又は完全にウレタン化して製造することができる。異なる反応性のイソシアネート基を有する芳香族ジイソシアネート類が用いられるときは先ず比較的反応性の高いイソシアネート基の全部又は一部がアルコールにより相当するウレタン基に転換され、更に残存イソシアネート基は二酸化炭素を除去してカルボジイミドに転換されることができる。ドイツ特許出願公開3193523号には2, 4'-ジイソシアナートジフェニルメタン又は3, 3', 5, 5'-テトラ-C₁-C₄-アルキル-4, 4'-ジイソシアナートジフェニルメタン又はこれ* 50

*らの未置換ないしアルキル置換のジイソシアナートジフェニルメタンと更に二官能ないし多官能の芳香族イソシアネートとの混合物をオリゴ縮合して得られる平均縮合度2~30のオリゴマーポリカルボジイミドが記載されている。所望により得られたオリゴマーポリカルボジイミドの残存遊離イソシアネート基の全部又は一部は脂肪族、アリール脂肪族又は脂環式アルコール又はアミンと反応させてもよい。

【0007】カルボジイミド類はポリエステルベースのプラスチックの加水分解性開裂に対する安定剤として用いられることが好ましい。

【0008】ドイツ特許出願公開1494009号(米国特許3193523号)によるとこの目的に対して好適な化合物としては殊に2-及び2'-置換芳香族及び/又は脂環式モノカルボジイミド-例えば2, 2', 6, 6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミドがある。

【0009】ドイツ特許出願公告285747号(米国特許3193523号)にはエステル基含有プラスチックの熱及び湿分安定剤として分子量500以上、3個以上のカルボジイミド基を含有するポリカルボジイミドが記載されている。湿熱、水及び水蒸気に対するエステル基含有プラスチックの実質的な安定性はこれらの(ポリ)カルボジイミドを安定剤として添加することにより達成することができる。しかしながらこれらの物質には欠点もある。

【0010】例えば2, 2', 6, 6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミドのような産業上好まれるテトラアルキル置換のモノカルボジイミドの欠点は低分子量のため比較的蒸気圧が高く、例えば熱可塑性ポリウレタン(TPU)のようなポリ付加化合物又はポリテレフタル酸塩のようなポリ縮合化合物が移動脱落する傾向を有することである。この欠点はヨーロッパ特許出願公開0460481号(カナダ特許2043820号)によれば、置換ジイソシアネートから製造され、例えば通常の工程条件下の昇温で用いられるカルボジイミドから生ずる無毒の揮発性物質を事実上消去する末端イソシアネート含有の置換モノカルボジイミド又はオリゴマー、置換ポリカルボジイミドを用いることによって克

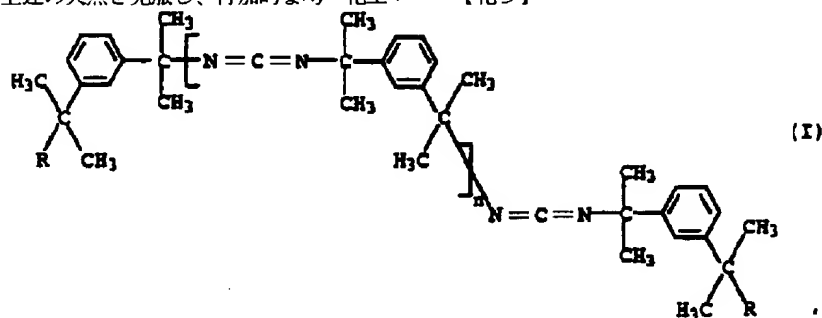
5

服することができる。この型のポリカルボジイミドは比較的高融点であり、融解せず、ポリウレタン及び／又はその出発物質中へ複雑な装置を用いてかなりの時間をかけて始めて導入することができる。エステル基含有プラスチック中のポリカルボジイミドの分布は従ってしばしば不均一でありそのため安定剤の活動は期待通りにゆかない。

【0011】例えばドイツ特許出願公開2248715号、又は米国特許2941983号にあるようにウレタン基中への末端イソシアネート基の一部の転換は目的とする低融点ポリカルボジイミド誘導体を可能とする。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は完全に又は少なくとも上述の欠点を克服し、付加的な均一化工*



ここでRは同一で異なってもよく、 $-NCO-$ 、 $-NHCONHR^1-$ 、 $-NHCONR^1R^2-$ 及び $-NHCOR^3-$ から構成される群から選ばれ、但し R^1 と R^2 は同一でも異なってもよく、アルキル、シクロアルキル又はアラルキルであり、 R^3 は R^1 と同一か又はアルコキシポリオキシアルキレンであり、 n は0から10までの整数である。

【0015】本発明は更に式(I)及びクレーム6、7で定義された式(II)の新規カルボジイミド及び／又はオリゴマーポリカルボジイミド製法工程と式(I)、式(II)のカルボジイミド及び／又はオリゴマーポリカルボジイミドの結合エステル基含有ポリ付加物又はポリ縮合物に対する耐加水分解性崩壊安定剤としての使用(クレーム9)についても提案している。立体障害のイソシアネート、尿素及び／又はメチレン基に結合するウレタン基を含有する新規のカルボジイミド及びオリゴマーポリカルボジイミドは当業界で使用される芳香族カルボジイミド及び芳香族ポリカルボジイミドに少なくとも匹敵する耐加水分解性能を発揮し、しかも光安定性は増加し、余分な均一化工なしに経済的に且つ容易に計量提供でき、業務上の安全規則を守りながらエステル基含有のポリ縮合物とポリ付加物に対して導入することができる。

【0016】更に長所としては(ポリ)カルボジイミドの分子量に基く活性カルボジイミド基の数が多いこと、※50

6

*程が不要な、エステル基含有プラスチック、好ましくはウレタン、殊にTPUに均一に溶解する耐加水分解剤を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】吾々は驚くべきことに本発明の課題は末端イソシアネート、尿素及び／又はウレタン基を含有するカルボジイミド及び／又はオリゴマーポリカルボジイミド製造のため1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアナートエチル)ベンゼンを用いることにより達成されることを見出した。本発明は従って式(I)のカルボジイミド及び／又はオリゴマーポリカルボジイミドを提供するものである。

【0014】

【化3】

※蒸気圧が低いこと、移動及びブルーミング挙動が残らないことである。(ポリ)カルボジイミドはエステル基含有ポリ付加物及びポリ縮合物、殊にポリエステル、ウレタンゴムに対して著しく調和性があり、融点が高いので、溶融してこれらの物質と容易に均一に混合する。

【0017】新規のカルボジイミドとオリゴマーポリカルボジイミドは脂肪酸及び／又はカルボシキル基含有化合物と反応して芳香族イソシアネートと比較してより反応性の低いアリール脂肪族イソシアネートを生ずる。形成されるアリール脂肪族イソシアネートは実際上ウレタン形成中ポリ付加反応の特性指数に何等影響しない。従って形成されるポリウレタンの分子量、即ちその機械的性質は一定であり再現性が高い。更に利点としてはイソシアネート類から製造される崩壊物は芳香族の結合アミンを有しないので毒物環境問題の観点で比較的問題がないとみなしうることである。

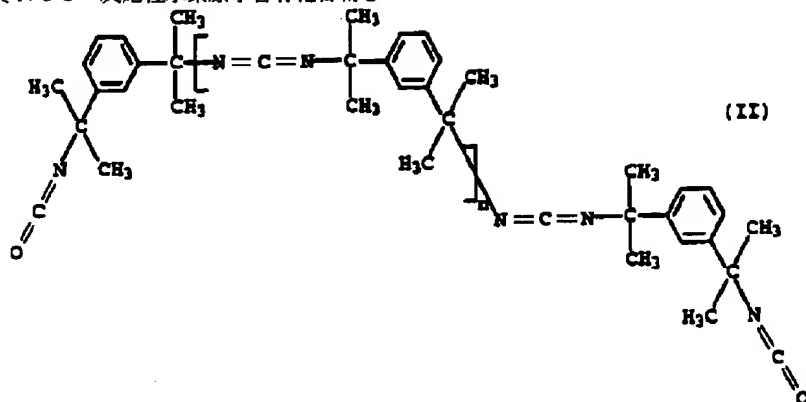
【0018】モノマーのカルボジイミドに加えてオリゴマーポリカルボジイミド、平均縮合度(数平均)2~10が良く2~5がより好ましいが、又はその混合物又はモノカルボジイミドとオリゴマーポリカルボジイミドの混合物を用いることができる。これらの物質は一般に容易にエステル基含有ポリ付加物又はポリ縮合物に対して安定化のために導入できるからである。

【0019】高縮合度のポリカルボジイミドは一般に高融点の固体化合物でありプラスチック格子と相溶性が不

7

良でありポリ付加物又はポリ縮合物と容易に均一に混合しない。

【0020】式(II)の新規カルボジイミド及びオリゴマーポリカルボジイミドはやはり反応性イソシアネート基を有し従ってNCO-反応性水素原子含有化合物と*



8

* 反応することができ、この方法によりポリ付加物又はポリ縮合物に対して化学的に結合させることができる。

【0021】

【化4】

(ポリ)カルボジイミドの貯蔵寿命を改善するため末端イソシアネート基の全部又は一部は例えばC-H-又はN-H反応性化合物、即ちマロン酸エチル、アセチルアセトン、エチルアセト酢酸、フタルイミド、カプロラクタム又はベンゼンスルホン酸イミドを用いて封鎖することができ、又は脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族アミン類、アルコール類、又はポリオキシアルキレンアルコール類と反応させ部分的に又は完全に飽和させることができる。それにより例えば溶解度、相溶性のような物理的性質は目標とする性状に修正することができる。

【0022】(ポリ)カルボジイミドのイソシアネート基は上述のようにアミン類、アルコール類及びポリオキシアルキレンアルコール類を用いて飽和させることができる。好適なアミンとしては例えば一級又は好ましくは二級アミン、好ましくは炭素原子1-12のもの、より好ましくは2-8のものがある。挙げられる例としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、エチルブチルアミン、エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン及びベンジルアミンがある。しかしながらイソシアネート基は好ましくは例えば炭素原子1-18、好適には炭素原子2-8の一級又は二級アルコール、及び殊にアルコキシ基での炭素原子1-10、好ましくは1-4の分子量76-2000、好ましくは400-1000(数平均)アルコキシ-ポリオキシアルキレンアルコールを用いて飽和させることができる。一級又は二級アルコールの挙げられる例としては：メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、二級ブタノール、n-ペンタノール、工業グレードのペンタノール混合物、※50

※ n-ヘキサノール、工業グレードのヘキサノール混合物、2-エチルヘキサノール、オクタノール、2-エチルオクタノール、デカノール、ドデカノール、シクロヘキサノール、及びベンジルアルコールがある。成功したことが実証されているアルコキシポリオキシアルキレンの例はポリオキシブチレンアルコール、ポリオキシプロピレンアルコール、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンアルコール及び好ましくはポリオキシエチレンアルコールがあり、末端アルコキシ基として例えば結合性メトキシ、エトキシ、n又はイソプロポキシ又はn-ブトキシ基を含有してもよい。用いられるポリオキシアルキレン基の性質により(ポリ)カルボジイミドは親水性、水溶性から疎水性、脂溶性へと変動する。

【0023】新規カルボジイミド及び/又はオリゴマーポリカルボジイミドは1, 3-ビス(1-メチル-1-イソシアネートエチル)ベンゼンを例えば50-200℃、好ましくは150-185℃の昇温下適切には触媒の存在下で二酸化炭素を除去して縮合させることにより製造することができる。この目的のために適している工程は例えば英国特許出願公開1083410号、ドイツ特許出願公告1130594号(英国特許出願公開851936号)及びドイツ特許出願公開1156401号(米国特許3502722号)に記載されている。非常に適していることが判明している触媒は燐化合物、好ましくはフォスホレン、フォスホレン酸化物、フォスホリジン及びフォスホリジン酸化物である。ポリカルボジイミドの形成は通常縮合度nの10までに相当する所望の-NCO-基含量として反応混合物から終端されている。この終了後触媒は減圧下蒸留するか不活性化剤、即ち三塩化燐酸を添加して除去することができる。ポリカルボジイミド製造は更に反応条件下で不活性な溶媒の存在又は不在下で実施することができる。

【0024】反応条件下、例えば反応温度、触媒の型と使用量、反応時間、の適当な選択は当業者に通常の様式で縮合度に応じて許容される。

【0025】反応の状況は最も簡単にNCO含量を指標として判定することができる。他のパラメーター、例えば粘度の増加、色調の濃くなること、又はCO₂発生も反応のモニターとして使用することができる。

【0026】縮合が完結すると遊離のカルボジイミド及び／又はオリゴマーのポリカルボジイミドの末端イソシアネート基は上述のようにC-H又はN-H反応性水素化合物により封鎖することができ又は脂肪族、脂環式及び／又はアリール脂肪族アミン、アルコール及び／又はアルコキシポリオキシアルキレンアルコールにより完全に又は部分的に飽和させることができる。

【0027】好ましい実施態様に於いては脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族アミン、アルコール及び／又はアルコキシポリオキシアルキレンアルコールは、イソシアネート基を完全に飽和するためにNCO基に反応性の-OH、-NH及び／又は-NH₂基を僅かに過剰に含有する(ポリ)カルボジイミド反応混合物に対して添加されるのが好ましい。その後反応は完結するまで行われ未反応量はそれから減圧下蒸留により除去される。

【0028】他の好適実施態様では一部又は完全にイソシアネート基を飽和した新規(ポリ)カルボジイミドは先ず50重量%、好ましくは23重量%まで、1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアネートエチル)-ベンゼンのイソシアネート基を少なくとも1つの脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族アミン、アルコール及び／又はアルコキシポリオキシアルキレンアルコールと反応させ、その後遊離のイソシアネート基の全部又は一部を二酸化炭素を除いて触媒の存在下に縮合させて、カルボジイミド及び／又はオリゴマーポリカルボジイミドを得る。

【0029】新規のモノカルボジイミド及び／又はオリゴマーポリカルボジイミドはカルボキシル化合物のアクセプターとして高度に適しており、従って結合エステル基含有ポリ縮合物即ちポリエステル類、ポリエーテルエステル類、ポリエステルアミド類、及びポリカプロラクトン類及びポリウレタン類、ポリ尿素類及びポリウレタンポリ炭素エラストマーのようなポリ付加物の加水分解性解重合に対する安定剤として用いるのが好ましい。ポリウレタン製造のため形成される成分中の良好な溶解性一殊にモノカルボジイミドにおいて、且つ形成されるポリウレタンと殊にオリゴマーポリカルボジイミドとの良好な相溶性により、又-NCO-含有(ポリ)カルボジイミドと反応性水素原子含有化合物との反応性により、新規(ポリ)カルボジイミドは殊にポリウレタン、好ましくは高密度又は多孔性ポリウレタンエラストマー、特にTPUの加水分解性解重合に対する安定剤として好適である。

【0030】安定化対象のエステル基含有ポリ縮合物又はポリ付加物中の新規モノカルボジイミド及び／又はオリゴマーポリカルボジイミド濃度は一般に0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。個々のケースではプラスチックの加水分解に対する感受性により濃度はより高くなることもある。

【0031】安定化されるべきエステル基含有ポリ付加物又はポリ縮合物に対して本発明に従って用いられるモノカルボジイミド及び／又はオリゴマーポリカルボジイミドを導入するには種々の方法を使用することができる。

【0032】例えば新規(ポリ)カルボジイミドはポリ付加物の製造のための構成成分の一つと混合することができる。即ちポリウレタン製造のためのポリイソシアネート及び／又はポリヒドロキシル化合物と混合できし、又ポリウレタン製造用反応混合物中に計量添加できる。他の方法では新規(ポリ)カルボジイミドは完全に反応したポリ付加物又はポリ縮合物の融解物中に供給することができる。しかしながらポリ付加物又はポリ縮合物の粒子を新規(ポリ)カルボジイミドで被覆し、これらの粒子をそれに続く溶融押出成形法へプラスチック組成物として供給することも可能である。ある好適実施態様では鑄造ポリウレタンエラストマーとポリエステルポリオールベースのTPUは先ず酸含量を低減するために新規(ポリ)カルボジイミドと反応させ、ついでそれを更に追加の(ポリ)カルボジイミドの添加又は無添加下に於いて、他の補助剤や添加物の存在又は不存在下、ポリイソシアネートと反応させて製造される。

【0033】エステル基含有ポリ付加物又はポリ縮合物の加水分解性解重合に対する安定剤としての有効性、それによりポリエステル含有プラスチック特にポリウレタンゴムの製造に用いることができるのであるが、これに加えてモノカルボジイミド及び／又はオリゴマーポリカルボジイミドはまた例えば所望のポリ縮合度が達成されたときにポリエステル製造時のエステル化反応の終結のためにも適している。

【0034】

【実施例】以下実施例により本発明をより詳細に説明する。

【0035】実施例1

750重量部(3.1モル)の1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアネートエチル)ベンゼン(NCO含量34.4重量%)を1.5重量部の1-メチル-2-フェオホレン1-オキサイドの存在下で溶媒を用いないで180℃に加熱し適度に二酸化炭素を発生させながらこの温度で縮合させた。反応時間約22時間を要して反応混合物のNCO含量が5.2重量%に達したとき添加触媒と未反応の1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアネートエチル)ベンゼンを190℃、0.2mバールで蒸留により除去した。

11

【0036】NCO含量が4.5重量%、 $-N=C=N$ 基含量141mg/g、融点30℃以下、ヨウ素カラー指数4.0(DIN6162法により測定)のモノカルボジイミドとオリゴマーポリカルボジイミドの混合物549重量部が得られた。

【0037】イソシアネート基含有モノカルボジイミドとオリゴマーポリカルボジイミドの混合物の構造は ^1H-NMR とIRスペクトルにより解析した。

【0038】実施例2

750重量部(3.1モル)の1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアナートエチル)ベンゼン(NCO含量34.4重量%)を1.5重量部の1-メチル-2-フオソホレン1-オキサイドの存在下で溶媒を用いずに180℃に加熱し適度に二酸化炭素を発生させながらこの温度で縮合させた。反応時間約23時間を要して反応混合物のNCO含量が5重量%に達したとき平均分子量(数平均)520g/モルのメトキシポリオキシエチレンアルコール495重量部を攪拌しながら添加した。30分以上末端NCO基をウレタン基に転換させその間反応温度は180℃に保持した。触媒として添加した1-メチル-2-フオソホレン1-オキサイドと未反応の1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアナートエチル)ベンゼンは190℃、0.5mバールで蒸留により除去した。

【0039】末端メトキシポリオキシエチレン-ウレタン基を有し、 $-N=C=N$ 基76mg/g、粘度15.620mPa・s(25℃、ウペローデ法)沃素カラー指数3.8(液比1:5でモノクロロベンゼンにより希釈後測定)のNCO基のないモノカルボジイミドとオリゴマーポリカルボジイミドの混合物1049重量部を得た。混合物は僅かに水溶性であった。

【0040】ウレタン基含有モノカルボジイミド、オリゴマーポリカルボジイミドの混合物の構造は ^1H-NMR とIRスペクトルにより解析した。

【0041】実施例3

実施例2記載と同様に行ったが1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアナートエチル)-ベンゼンはNCO含量9.3重量%に縮合した。

【0042】NCO基含有モノカルボジイミド、オリゴマーポリカルボジイミドの混合物は平均分子量(数平均)520のメトキシポリオキシエチレンアルコール957重量部と実施例2記載と同様な方法で反応させウレタン化し、蒸留した。 $-N=C=N$ 基50mg/g、粘度1950mPa・s(25℃、ウペローデ法測定)沃

12

素指数(液比1:5でモノクロロベンゼンにより希釈後測定)2.4の末端メトキシポリオキシエチレン-ウレタン基を含有する、NCO基のないモノカルボジイミドとオリゴマーポリカルボジイミドの混合物1576重量部を得た。混合物は23℃で水に易溶であった。

【0043】ウレタン基含有モノカルボジイミド、オリゴマーポリカルボジイミド混合物の構造は ^1H-NMR とIRスペクトルにより解析した。

【0044】実施例4

実施例2記載と同様に行ったが1,3-ビス(1-メチル-1-イソシアナートエチル)-ベンゼンはNCO含量7.9重量%に縮合した。

【0045】NCO基含有モノカルボジイミドとオリゴマーポリカルボジイミドは若干のNCO基と反応させるため実施例2記載と同様な方法で2-メチル-1-ヘキサノール183重量部によりウレタン化した。得られたモノカルボジイミドとオリゴマーポリカルボジイミド843重量部は末端2-エチルヘキシルウレタン基を有し依然としてNCO含量1.8%を有し、 $-N=C=N$ 基94mg/g、融点30℃以下、沃素カラー指数1.5(液比1:5でモノクロロベンゼンにより希釈して測定)であった。

【0046】ウレタン基含有モノカルボジイミド、オリゴマーポリカルボジイミド混合物の構造は ^1H-NMR とIRスペクトルにより解析した。

【0047】新規モノカルボジイミド、オリゴマーポリカルボジイミド混合物より安定化した熱可塑性ポリウレタンの製造。

【0048】熱可塑性ポリウレタン粒子は440g

(1.7モル)の4,4'-ジフェニルウレタンジイソシアネート1000g(0.5モル)の1,4-ブタンジオール 1,6-ヘキサジオール ポリアジピン酸塩及び113g(1.26モル)の1,4-ブタンジオールを反応させて調製した。

【0049】更に加水分解安定剤としてカルボジイミド及び/又はオリゴマーポリカルボジイミドが射出成形によりテスト標本を製造するために用いられた。

【0050】製造直後及び80℃で21日間水中貯蔵後テスト標本につき引張強度(DIN53504法)、裂断伸度(DIN53504法)を測定した。使用したカルボジイミド及び/又はオリゴマーポリカルボジイミドの種類、使用量、測定機械強度を表にまとめた。

【0051】

【表1】

表

比較例	調製されたカルボジミド及び／又はオリゴマーポリカルボジミド		引張強度		裂断伸度	
	型式	量 (TPUに対する重量%)	0 [MPa]	21日後 [MPa]	0 [%]	21日後 [MPa]
I	—	—	51	2	590	75
II	2,6-ジイソプロピルフェニルイソシアネートより	0.65	59	37	620	680
III	トリイソプロピルフェニルイソシアネートより	0.65	54	40	610	700
実施例						
5	実施例1	0.65	60	39	630	780
6	実施例1	1.00	60	38	670	750
7	実施例1	1.30	57	35	670	750
8	実施例2	0.65	52	36	580	520
9	実施例4	0.65	56	37	560	530

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
// C 0 7 B 61/00

識別記号 片内整理番号
3 0 0

F I

技術表示箇所

(72)発明者 マンフレート、ゲンツ
ドイツ、49401、ダメ、アイデヒゼンライ
ン、2
(72)発明者 ベルント、ブルフマン
ドイツ、67069、ルートヴィヒスハーフェ
ン、ギゼルヘルシュトラーセ、79

(72)発明者 ヘルムート、テシュ
ドイツ、67127、レデルスハイム-グロナ
ウ、イム、シュリットヴェーク、9
(72)発明者 ローラント、ミンゲス
ドイツ、67269、グリーンシュタット、
アウフ、デア、ゼッツ、23
(72)発明者 ヨーアヒム、シュトロイ
ドイツ、85221、ダハウ、ウドルディンガ
ー、シュトラーセ、8